



## AUSLEGESCHRIFT 1 092 007

F 29051 IVb/12 o

ANMELDETAG: 29. JULI 1959

BEKANNTMACHUNG  
DER ANMELDUNG  
UND AUSGABE DER  
AUSLEGESCHRIFT:

3. NOVEMBER 1960

## 1

Carbodiimide, die bei der thermischen Zersetzung von aromatischen Isocyanaten entstehen, sind wenig beständig (Chem. Rev., 53 [1953], S. 145). Carbodiimide aus 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan sind hochpolymer, unlöslich und fest (Am. Soc., 80 [1958], S. 5496). Es ist ferner bekannt, daß Carbodiimide mit Isocyanaten Addukte bilden (deutsche Auslegeschrift 1 012 601), die beim Erhitzen wieder in Carbodiimid und Isocyanat aufspalten.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von polyfunktionellen Isocyanaten der Diphenylmethanreihe, die Addukte von Carbodiimiden und Isocyanaten enthalten.

Bei der Kondensation von Anilin mit Formaldehyd fallen im wesentlichen die folgenden Amine der Diphenylmethanreihe an:

2,4'-Diaminodiphenylmethan 1 bis 3%

4,4'-Diaminodiphenylmethan 70 bis 85%

2,4-Bis-(4-aminobenzyl)-anilin 10 bis 20%

tetra-, penta- und hexafunktionelle Diphenylmethanbasen 3 bis 8%

Man kann das Gemisch oder auch einzelne angereicherte oder in reiner Form isolierte Komponenten desselben in bekannter Weise phosgenieren bzw. Anreicherung oder Isolierung einzelner Komponenten auch erst nach erfolgter Phosgenierung vornehmen.

Die Amine der Diphenylmethanreihe lassen sich nach bekannten Verfahren, z. B. gemäß der deutschen Patentschrift 949 227, in einem inerten Lösungsmittel gelöst, mit Phosgen in die entsprechenden Polyisocyanate umwandeln. Das nach dem Beseitigen des überschüssigen Phosgens und Abdampfen des Lösungsmittels zurückbleibende Rohprodukt oder auch ein reines Polyisocyanat der Diphenylmethanreihe soll mehr als 90% des Gesamtstickstoffs in Form von Isocyanatgruppen enthalten.

Gemäß vorliegendem Verfahren ist es möglich, in einem einzigen Arbeitsgang, ausgehend von Gemischen polyfunktioneller, aromatischer Amine, wie sie bei der Kondensation von Anilin mit Formaldehyd bzw. Formaldehyd absaltenden Substanzen in mineralaurer Lösung gebildet werden, stabile, polyfunktionelle Isocyanate herzustellen, welche außer freien Isocyanatgruppen auch noch verkappte Isocyanatgruppen in Form von Carbodiimid-Isocyanat-Addukten enthalten.

Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man die in bekannter Weise durch Phosgenierung der entsprechenden Amine hergestellten Polyisocyanate der Diphenylmethanreihe einer Wärmebehandlung bei Temperaturen über 150°C unterwirft, bis im Höchstfall 33% der vorhandenen Isocyanatgruppen durch Carbodiimidbildung verbraucht worden sind, und anschließend auf Raumtemperatur abkühlt.

Das oder die Polyisocyanate werden bei normalem oder vermindertem Druck auf 150 bis 300°C, bevorzugt

## Verfahren zur Herstellung von ein Carbodiimid-Isocyanat-Addukt enthaltenden Polyisocyanaten

Anmelder:

Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft,  
Leverkusen-Bayerwerk

Dr. Peter Fischer, Köln-Stammheim,  
und Dr. Ernst Meisert, Leverkusen,  
sind als Erfinder genannt worden

## 2

180 bis 220°C, erwärmt, wobei Abspaltung von Kohlendioxyd zu beobachten ist. Es bilden sich in geringem Ausmaß nach der Gleichung



unter Molekülvergrößerung Carbodiimide.

Die Reaktion läuft autokatalytisch ab, d. h., die sich bildenden Carbodiimide katalysieren die weitere Zersetzung von Isocyanatgruppen. Die Zeitabhängigkeit der Carbodiimidbildung läßt sich annähernd durch eine Parabel darstellen:

$$g = 100 - a t^2$$

worin  $g$  den Anteil nicht umgesetzter Isocyanatgruppen, bezogen auf die Ausgangskonzentration = 100,  $t$  die Zeit in Stunden und  $a$  einen im wesentlichen von der Zersetzungstemperatur und zum geringeren Teil von der Zusammensetzung des Isocyanatgemisches abhängigen Faktor bedeutet.

Der Faktor  $a$  liegt bei einer Zersetzungstemperatur von 220°C zwischen 0,1 und 0,6 und bei einer Zersetzungstemperatur von 180°C zwischen 0,01 und 0,06, entsprechend einer 10%igen Zersetzung bei 220°C in 4 bis 10 Stunden und bei 180°C in 13 bis 32 Stunden.

Um noch flüssige oder zumindest schmelzbare Produkte zu erhalten, dürfen höchstens 50% der ursprünglich vorhandenen Isocyanatgruppen zu Carbodiimid-Isocyanat-Addukten umgesetzt werden.

Sobald daher im Höchstfall 33% der umzusetzenden Isocyanatgruppen von der Carbodiimidreaktion verbraucht worden sind, wird das Polyisocyanat-Carbodi-

1 092 007

3

imid-Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt. Bei Raumtemperatur reagieren Carbodiimidgruppen mit freien Isocyanatgruppen im molaren Verhältnis 1:1, wobei eine weitere Molekülvergrößerung eintritt, so daß dann die obengenannten höchstens 50%, der ursprünglich vorhandenen Isocyanatgruppen verbraucht sind.

Die Carbodiimid-Isocyanat-Addukte absorbieren Licht im infraroten Bereich bei 5,76 bis 5,78  $\mu$  und bei 7,24 bis 7,22  $\mu$ .

Die erhaltenen Produkte haben folgende Vorzüge:

Sie sind hervorragend geeignet für die Herstellung von Schaumstoffen, speziell von Hartschaumstoffen. Sie haben einen äußerst niedrigen Dampfdruck, praktisch keinen Geruch und sind ungiftig.

Sie zeigen gegenüber nicht modifiziertem 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan eine verbesserte Lagerfähigkeit und geringere oder keine Neigung zur Kristallisation.

#### Beispiel 1

Aus einem Amingemisch, bestehend aus 2 Teilen 2,4'-Diaminodiphenylmethan, 85 Teilen 4,4'-Diaminodiphenylmethan, 12 Teilen 2,4-Bis-(4-aminobenzyl)-anilin und 3 Teilen mehr als dreifunktionelle Diphenylmethanbasen, wird durch Umsetzung mit Phosgen in chlorbenzolischer Lösung ein Gemisch von Polyisocyanaten erhalten, dessen Gesamtstickstoff — nach dem Abdampfen des Lösungsmittels — zu 95,8% in den Isocyanatgruppen enthalten ist.

Das Rohisocyanat wird unter Rühren auf 189°C erhitzt. Nach 4½ Stunden sind noch 89,8% des Gesamtstickstoffs in NCO-Gruppen zu finden. Die Mischung wird auf 20°C gekühlt. Nach 10stündiger Nachreaktion liegen nur noch 86,2% des Gesamtstickstoffs in freien NCO-Gruppen vor.

Das Produkt bleibt bei Raumtemperatur flüssig.

4

#### Beispiel 2

Ein Amingemisch aus 1 Teil 2,4'-Diaminodiphenylmethan, 76 Teilen 4,4'-Diaminodiphenylmethan, 15 Teilen 2,4-Bis-(4-aminobenzyl)-anilin, 8 Teilen tetra-, penta- und hexafunktionellen Diphenylmethanbasen läßt sich mit einer Ausbeute von 96,5% bezogen auf eingesetzte Aminogruppen, zu dem entsprechenden Isocyanatgemisch umsetzen. Das vom Lösungsmittel befreite Konzentrat wird unter einem Vakuum von 50 Torr 3 Stunden auf 200°C erhitzt, wobei der Isocyanatstickstoff auf 91,0% vom Gesamtstickstoff sinkt. 15 Stunden später wird in der auf Raumtemperatur gehaltenen Probe ein Isocyanatstickstoff von 89,5% festgestellt. Das Produkt kristallisiert nicht mehr.

#### Beispiel 3

Reines, destilliertes 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan wird 11 Stunden lang auf 220°C erhitzt, wobei der NCO-Gehalt, ausgedrückt in Teilen vom Äquivalentgewicht 42, von 33,5 auf 25,8% zurückgeht. Nach 24stündigem Stehen bei Raumtemperatur enthält das kristallin erstarrte Endprodukt noch 22,8% freie NCO-Gruppen.

#### PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung von ein Carbodiimid-Isocyanat-Addukt enthaltenden Polyisocyanaten, dadurch gekennzeichnet, daß man in bekannter Weise durch Phosgenierung der entsprechenden Amine hergestellte Polyisocyanate der Diphenylmethanreihe einer Wärmebehandlung bei Temperaturen über 150°C unterwirft, bis im Höchstfall 33% der vorhandenen Isocyanatgruppen durch Carbodiimidbildung verbraucht worden sind, und anschließend auf Raumtemperatur abkühlt.